

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-49506

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C01B 31/30

C01B 31/30

A44C 5/00

A44C 5/00

C

7/00

7/00

A

25/00

25/00

A

C23C 16/26

C23C 16/26

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-205692

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月31日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72) 発明者 竹之内 一憲

鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(72) 発明者 越田 充彦

鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(72) 発明者 貴島 巧一

鹿児島県川内市高城町1810番地 京セラ株式会社鹿児島川内工場内

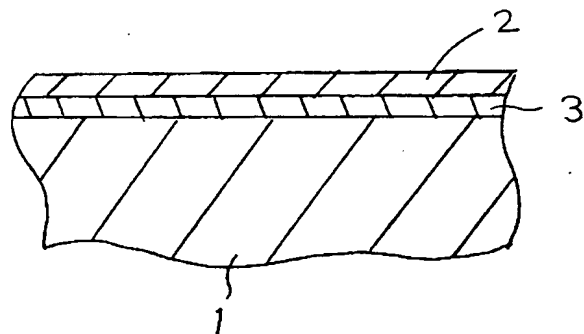
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 装飾部材

(57) 【要約】

【課題】 金属製の基体1の表面に硬質炭素膜2を備えた装飾部材において、硬質炭素膜2の密着性を高め、耐食性、耐摩耗性を向上する。

【解決手段】 周期律表第4a、5a、6a族の遷移金属単体、又はこれらの遷移金属を主成分とする合金からなる基体1上に、該基体1を成す金属の炭化物を含む中間層3を介して硬質炭素膜2を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも表面が周期律表第4a、5a、6a族の遷移金属単体、又はこれらの遷移金属を主成分とする合金からなる基体上に、該基体を成す金属の炭化物を含む中間層を介して、硬質炭素膜を形成したことを特徴とする装飾部材。

【請求項2】上記中間層が、基体を成す金属の炭化物と、炭化珪素及び／又は硬質炭素との混合体からなることを特徴とする請求項1記載の装飾部材。

【請求項3】上記硬質炭素膜が、ラマン分光スペクトルにおいて $1340 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1160 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ および $1500 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ にピークが存在し、 $1160 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークのうち最も強いピーク強度を $H_1$ 、 $1340 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークのうち最も強いピーク強度を $H_2$ 、 $1500 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークのうち最も強いピーク強度を $H_3$ とした時、 $H_1/H_2$ で表されるピーク強度比が0.02以上であり、且つ $H_2 < H_3$ を満足することを特徴とする請求項1記載の装飾部材

【請求項4】上記硬質炭素膜を形成する結晶粒子の平均粒径が80nm以下であることを特徴とする請求項1記載の装飾部材

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、時計用外装部品、眼鏡フレーム、バッグ用金具、釣具、ゴルフ用品、その他ネックレス、ピアス、指輪などの装飾部品の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、時計ケース、バンドなどの時計用外装部品や眼鏡フレーム、バッグ用金具、釣具、ゴルフ用品等の装飾用としては天然の鉱物あるいはそれらの合金、特に耐アレルギー性や軽量という点で遷移金属であるTiおよびその合金のTi-Al-V等を採用し、これを加工したものが一般的である。

【0003】しかし、装飾部材は一般生活環境の硬質の粒子の存在する環境で使われ、耐スクラッチ性が必要とされ、また直接人の肌に触れたり、雨水や海水にさらされることから、優れた耐食性が要求されている。

【0004】このような要求に対して、最近では着色アルミナセラミックス、着色ジルコニアセラミックス等の着色セラミックスや、例えばWCやTiC、TiN等の炭化物、窒化物をNiやCo等の鉄族合金とともに焼結した超硬合金やサーメット合金等、金色や銀色を呈する焼結合金が知られている。

【0005】上記セラミックスのような硬質・耐食性の材料と比較して、金属系の材料は耐スクラッチ性、耐食性が劣り、表面に損傷が生じやすく、次第に装飾性が損なわれるという問題があった。

【0006】そこで表面保護を目的として、金や金合金

等の金属材からなる基体の表面にダイヤモンドなどの硬質炭素膜を形成することが、特開昭62-180071号、特開平1-244705号等で提案されている。また、金属材以外の種々の材質からなる基体に対して、耐摩耗性を高めるために、最も化学的に安定なダイヤモンドを被覆することも提案されている。このダイヤモンド膜は、例えば熱CVD法等によって各種基体の表面に薄膜として形成されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、金属材からなる基体上にダイヤモンド膜を形成したものでは、両者の密着性が悪く、また熱膨張差等のために長期使用中に剥離しやすいという問題があった。そこで、基体上に炭化珪素等の中間層を形成してダイヤモンド膜を形成することも提案されているが、やはり密着性等が低いものであった。

【0008】また、上記特開昭62-180071号や特開平1-244705号等に記載されたダイヤモンド膜は、プラズマCVD法等によって形成された高純度のダイヤモンドからなるものであり、このような高純度ダイヤモンド膜は、ダイヤモンドの結晶成長が顕著であるために結晶粒子が大きく、膜厚を大きくしないと膜化しないという問題がある。しかも表面にダイヤモンド自身の形による凹凸が存在し、表面で乱反射が生じるために、装飾品としての光沢を損なうという問題があった。また、表面の凹凸による乱反射は膜表面を研磨加工することにより解消しうるものの、ダイヤモンドからなる膜表面を鏡面研磨加工することは非常に長時間を要するために生産性に劣るものであった。

【0009】さらに、上記のように結晶粒径が大きいダイヤモンド膜では、基体との密着力が低く、また膜中にも大きい欠陥が存在しやすいことから、衝突衝撃により部分的な欠けを生ずる等の問題があった。

【0010】したがって、本発明は、金属からなる基体にダイヤモンド等の硬質炭素膜を形成した装飾部材において、硬質炭素膜の密着性を高めるとともに、耐スクラッチ性や耐食性を向上させ、基体金属からの耐アレルギー成分の溶出を防止し、かつ膜厚が薄い場合にも均一な膜化が可能であり、光沢感を大きく損ねることのない装飾部材を得ることを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、少なくとも表面が周期律表第4a、5a、6a族の遷移金属単体、又はこれらの遷移金属を主成分とする合金からなる基体の表面に、該基体を成す金属の炭化物を含む中間層を介して、硬質炭素膜を形成したことを特徴とする。

【0012】また、本発明は、上記中間層が、基体を成す金属の炭化物と、炭化珪素及び／又は硬質炭素との混合体からなることを特徴とする。

【0013】即ち、金属製の基体と硬質炭素膜の中間層

として、基体を成す金属の炭化物を含ませることによって、基体と硬質炭素膜の密着性を向上させることができる。特にこの中間層として、上記基体を成す金属の炭化物と炭化珪素及び／又は硬質炭素との混合体を用いると好適である。

【0014】さらに本発明は、上記硬質炭素膜が、ラマン分光スペクトルにおいて  $1340 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1160 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$  および  $1500 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$  にピークが存在し、 $1160 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$  に存在するピークのうち最も強いピーク強度を  $H_1$ 、 $1340 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$  に存在するピークのうち最も強いピーク強度を  $H_2$ 、 $1500 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$  に存在するピークのうち最も強いピーク強度を  $H_3$  とした時、 $H_1 / H_2$  で表されるピーク強度比が 0.02 以上であり、且つ  $H_2 < H_3$  を満足することを特徴とする。

【0015】また、本発明は、上記硬質炭素膜を形成する結晶粒子の平均粒径が 80 nm 以下であることを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0017】本発明における装飾部材の表面近傍の断面を図 1 に示すように、基体 1 の表面に中間層 3 を介して硬質炭素膜 2 を形成してある。そのため、この装飾部材は、表面が硬質炭素膜 2 からなるため耐食性、耐摩耗性に優れるとともに、基体 1 を成す金属が溶出することを防止できる。また、基体 1 と硬質炭素膜 2 の間に中間層 3 を介在させることによって、両者の密着性を向上させ、耐剥離性や耐久性を向上させることができる。さらに、基体 1 は金属製であるため、複雑形状品であっても容易に加工することができる。

【0018】また、上記硬質炭素膜 2 は基体 1 の全表面に存在する必要はなく、一部分のみに形成しておいても良い。

【0019】なお、本発明における装飾部材とは、装飾性を持たせるために使用する部材のことであり、例えば、時計用外装部品、眼鏡フレーム、バック用金具、釣具、ゴルフ用品等、各種の用途に使用される。

【0020】また、本発明の装飾部材において、基体 1 は、少なくとも表面が周期律表第 4 a、5 a、6 a 族の遷移金属単体、あるいはこれらの遷移金属を主成分とする合金によって形成される。即ち、全体が上記金属から形成された基体 1 か、又は他の種類の金属の表面に上記金属を被覆した基体 1 を用いる。

【0021】さらに、中間層 3 は、上記基体 1 を成す金属の炭化物を含むものを用いる。例えば、基体 1 として Ti 又は Ti 合金を用いる場合は、中間層 3 として TiC を含むものを用いれば良い。また、上記中間層 3 としては、上記基体 1 を成す金属の炭化物に加えて、炭化珪素 (SiC) 及び／又は硬質炭素との混合体で形成する

ことが好ましい。

【0022】このような中間層 3 の介在によって基体 1 と硬質炭素膜 2 との密着性が向上する理由は次のように考えられる。

【0023】即ち、原子同士は電子を介在することにより結合されているが、一般に、双方原子間の電子を授受する電気的な結び付きにより結合しているイオン結合よりも、電子を双方の原子で共有している共有結合の方が強い結合力を持つ。一方、ダイヤモンド等の硬質炭素膜 2 は炭素の共有結合で構成されているため強い結合力を有しているが、この硬質炭素膜 2 と異種化合物との密着強度を向上させるためには、類似の結合様式である共有結合性の化合物を中間層 3 として用いることが望ましいと考えられる。また、ダイヤモンドの成分である炭素を含む化合物の方がより整合性がよいと思われる。

【0024】このような観点から、中間層 3 としては共有結合性の金属炭化物を用いれば、硬質炭素膜 2 との密着性を高くすることができる。そして、周期律表第 1、2、3 族の元素の炭化物はイオン結合性が強く、密着強度を向上させるには不適當であるのに対し、Ti 等の周期律表第 4 a、5 a、6 a 族の遷移金属の炭化物は共有結合性を示し、特に立方晶系の結晶系でダイヤモンドと格子常数が近い炭化物を用いれば硬質炭素膜 2 との密着強度を高めることができる。

【0025】そのため、基体 1 として周期律表第 4 a、5 a、6 a 族の遷移金属を主成分とするものを用い、この基体 1 を成す金属の炭化物を中間層 3 とすれば、基体 1 と中間層 3 とは同じ金属成分を含むことから密着性が高く、かつ上述したように周期律表第 4 a、5 a、6 a 族の遷移金属の炭化物は硬質炭素膜 2 との密着性も高いことから、その結果、基体 1 と硬質炭素膜 2 との密着性を向上することができるのである。

【0026】なお、図 1 では便宜上、硬質炭素膜 2 と中間層 3 を層分離して示したが、実際にはこのように両者が層分離して存在しているのではなく、硬質炭素膜 2 を成す硬質炭素の周りを中間層 3 を成す金属炭化物が取り囲むような構造を呈し、硬質炭素が島状に分布した構造となっており、いわゆるアンカー効果により密着性を向上させることができる。

【0027】さらに、中間層 3 として、上記の基体 1 を成す金属の炭化物以外に、硬質炭素膜 2 と同じ成分の硬質炭素や、共有結合性の高い炭化物である炭化珪素 (SiC) を混合すれば、より密着性を向上することができる。

【0028】この場合、中間層 3 自体を傾斜層として形成することもできる。例えば、中間層 3 における基体 1 側は基体 1 を成す金属の炭化物を多く含む層とし、硬質炭素膜 2 に近くなるにつれて炭化珪素や硬質炭素を多く含む層となるように傾斜させれば、より密着性を向上することができる。

【0029】また、本発明では、上記硬質炭素膜2が所定のラマンスペクトルを有することを特徴としている。即ち、上記硬質炭素膜2が、ラマン分光スペクトルにおいて $1340 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1160 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ および $1500 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ にピークが存在し、 $1160 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークのうち最も強いピーク強度を $H_1$ 、 $1340 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークのうち最も強いピーク強度を $H_2$ 、 $1500 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークのうち最も強いピーク強度を $H_3$ とした時、 $H_1/H_2$ で表されるピーク強度比が0.02以上であり、且つ $H_2 < H_3$ を満足している。

【0030】一般にダイヤモンド等の硬質炭素膜は、熱CVD法、マイクロ波CVDなどの薄膜形成法によって形成できることが知られているが、このような硬質炭素膜は通常、高純度のダイヤモンド膜からなり、炭素原子間が $SP^3$ 混成で結合された構造からなり、特にラマン分光スペクトルにおいて $1340 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ にのみピークを有するものである(図3参照)。また、一部においては、 $SP^3$ 混成で結合されたグラファイト構造の炭素等を含み、ラマン分光スペクトルで $1500 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードなピークを有する硬質炭素膜も知られている。

【0031】しかし、これらの硬質炭素膜は、ダイヤモンド結晶粒子が大きいことにより、結晶の自形による成膜後の凹凸が大きく、また結晶粒界が存在し、薄膜内部にも大きい欠陥が存在しやすいものであり、均一膜化するには少なくとも $10 \mu\text{m}$ 以上の膜厚で形成する必要がある。

【0032】これに対して、本発明における硬質炭素膜2は、ダイヤモンドを主とするものであるが、ラマン分光スペクトルにおいて、少なくとも $1340 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1160 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ にピークを有するものである(図2参照)。上記ピークのうち、 $1340 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ のピークはダイヤモンド結晶のピークを示し、 $1160 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ のピークはダイヤモンド前駆体またはポリエン構造の存在を示すものと考えられ、そのため極めて微細な結晶によって構成されることを意味するものと考えられる。従って、本発明における硬質炭素膜2は、ダイヤモンド結晶が極めて微細で平均粒径が $80 \text{ nm}$ 以下の結晶で構成され、膜中にはほとんど欠陥が存在しない高緻密質な膜からなるものである。

【0033】このように、硬質炭素膜2自体が高硬度であり、非常に緻密質で微細な結晶からなり、膜中の欠陥も少ないために、装飾部材として使用時に傷が付くことが無く、しかも薄い膜厚で均一膜化することが可能であり、かつ表面が平滑であるために、表面の乱反射が無く、部材の光沢感を損なう事が無い。しかも、成膜時の膜表面が平滑であるために、表面の研磨加工が短時間で可能となり、また研磨加工を不要とすることができるのである。

【0034】また、この硬質炭素膜2は緻密質であるために、汗や海水等と接触した場合において、膜中の欠陥や結晶粒界を通して基体1の局所的な浸食が生じず、逆に基体1を成す金属からのアレルギー源金属の溶出を防止できる。

【0035】さらに、上記硬質炭素膜2は、あらゆる形状の基体1の表面に対して、その表面形状に整合した平滑で緻密な膜面を形成でき、優れた耐食性が要求される基体1の表面に高い平滑性をもって形成することができる。

【0036】ここで、本発明における硬質炭素膜2のラマン分光スペクトルにおけるピーク強度について詳述する。図2にチャート図を示すように、本発明の硬質炭素膜2は、少なくとも $1340 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ と $1160 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ にピークが存在する。そして、 $1100 \text{ cm}^{-1}$ と $1700 \text{ cm}^{-1}$ の位置間で斜線を引き、これをベースラインとして、 $1160 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークのうち最も強度の高いピーク強度を $H_1$ 、 $1340 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークのうち最も強度の高いピーク強度を $H_2$ とした時、 $H_1/H_2$ で表されるピーク強度比が0.02以上、望ましくは0.2~1.0であることが重要である。

【0037】これは、上記のピーク強度比が0.02よりも小さいと、ダイヤモンド結晶粒子が大きく成長しすぎ、膜中に欠陥が発生するため、膜の表面粗さが大きくなり局所的な腐食が進行しやすくなるためである。また、ピーク強度比が大きすぎるとダイヤモンド結晶の比率が少なくなる結果、膜強度が低下してしまう場合があるため、上記 $H_1/H_2$ で表されるピーク強度比は1.0以下であることが望ましい。

【0038】さらに、本発明の硬質炭素膜2は、 $1500 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ にピークを有し、該領域内のピークのうち最も強度の強いピーク強度を $H_3$ とした時、 $H_1 < H_3$ 、 $H_2 < H_3$ の関係を満足するものであることも重要である。

【0039】この $1500 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ のピークは、ダイヤモンド結晶間に存在する非晶質層を示すものであり、結晶間に微細な大きさに充填されるため、膜の密度を高めることができ、緻密な硬質炭素膜2とすることができる。そのため、膜厚の薄い硬質炭素膜2を形成することができ、しかも基体1中の金属成分の溶出を防止することができるのである。

【0040】なお、この硬質炭素膜2は緻密性の観点から、その密度は $3.1 \text{ g/cm}^3$ 以上であることが望ましい。これは、密度が $3.1 \text{ g/cm}^3$ よりも低い場合はダイヤモンド結晶が少なかったり、欠陥が含まれていることを意味し、硬質炭素膜2の硬度低下が発生したり、金属の溶出を防止できないことがあるためである。

【0041】さらに、本発明の硬質炭素膜2は、上述したように微細な結晶から構成されることにより、その結

晶粒子を平均粒径 8 0 n m 以下としてある。これは、平均粒径が 8 0 n m を超えると、結晶自体の凹凸によって、硬質炭素膜 2 表面の平滑性が得られなくなるためである。

【0 0 4 2】また、本発明の硬質炭素膜 2 の膜厚は 0 . 2 ~ 1 0 μ m の範囲とする。これは、膜厚が 0 . 2 μ m 未満では膜自体の強度が低くなり、一方 1 0 μ m を超えると成膜工程に時間がかかりコストが高くなってしまうためである。

【0 0 4 3】このように、微細な結晶の硬質炭素膜 2 を薄く形成することによって、本発明の装飾部材では、硬質炭素膜 2 の形成前後の表面粗さの P V 値の変化量を 4 0 n m 以下としてある。ここで、P V 値とは、表面粗さ計を用いて得られる断面曲線から任意長さ L だけ抜き取った部分（以下、抜き取り部分という）の平均線に平行な 2 直線で抜き取り部分を挟んだときの 2 直線の間隔の値をいう。即ち、本発明の装飾部材では、基体 1 表面における P V 値と、硬質炭素膜 2 を形成した後の表面における P V 値の変化量が 4 0 n m 以下と非常に小さいものである。

【0 0 4 4】そのため、成膜後の硬質炭素膜 2 の表面粗さを小さくすることができ、成膜後の加工工程を簡略化することができる。

【0 0 4 5】次に、本発明の装飾部材における硬質炭素膜 2 の形成方法について説明する。

【0 0 4 6】従来より、硬質炭素膜を形成する方法としては、マイクロ波や高周波によりプラズマを発生させて所定の基体表面に炭素膜を形成する、いわゆるプラズマ C V D 法あるいは熱フィラメント C V D 法が主流である。しかしながらプラズマ C V D 法では、プラズマ発生領域が小さいために、成膜できる面積が小さく、その面積は一般に直径 2 0 m m 程度である。また圧力が高く、プラズマ密度が低すぎるために、基体 1 が複雑な構造や曲面構造を有する場合、その構造に沿った均一なプラズマが得られず、膜厚分布が不均一になりやすいものである。一方、熱フィラメント C V D 法では、膜厚のバラツキを抑制するために基体 1 の形状に合わせてフィラメントを設置する必要があり、装置が汎用性に欠ける等の欠点を有している。しかも上記プラズマ C V D 法で形成される硬質炭素膜は結晶粒が大きく、凹凸の大きい膜が生成されやすい。

【0 0 4 7】これに対して、本発明では、プラズマ C V D 法におけるプラズマ発生領域に磁界をかけた、いわゆる電子サイクロトロン共鳴（E C R）プラズマ C V D 法により、硬質炭素膜 2 を形成する。この E C R プラズマ C V D 法によれば、低圧下（1 t o r r 以下）で高密度のプラズマを得ることができるために、プラズマを広い範囲に均一に発生させることができ、通常のプラズマ C V D 法に比較して約 1 0 倍の広い面積に均一に膜に形成を行うことができるのである。

【0 0 4 8】この方法では、内部に所定の基体 1 が設置された反応炉内に反応ガスを導入すると同時に 2 . 4 5 G H z のマイクロ波を導入する。それと同時にこの領域に磁束密度 8 7 5 ガウス以上の磁界を印加する。これにより電子は、

サイクロトロン周波数  $f = e B / 2 \pi m$

（但し、 $m$ ：電子の質量、 $e$ ：電子の電荷、 $B$ ：磁束密度）

にもとづきサイクロトロン運動を起こす。この周波数がマイクロ波の周波数（2 . 4 5 G H z）と一致すると共鳴し、電子はマイクロ波のエネルギーを著しく吸収して加速され、中性分子に衝突、電離を発生して高密度のプラズマを生成するようになる。このとき基体の温度は 1 5 0 ~ 1 0 0 0 ° C、炉内圧力は  $1 \times 1 0^{-1} \sim 1$  t o r r に設定される。

【0 0 4 9】この E C R プラズマ C V D 法によれば、成膜時の基体温度、炉内圧力及び反応ガス濃度を変化させることにより、成膜される硬質炭素膜 2 の成分等を変化させることができる。具体的には、炉内圧力が高くなるとプラズマの領域が小さくなり、膜の成長速度が下がるが結晶性は向上する傾向にあり、また反応ガス濃度が高くなると、硬質炭素膜 2 を構成する粒子の大きさが小さくなり、結晶性が悪くなる。これらの条件を具体的には後述する実施例に記載されるように適宜制御することにより、硬質炭素膜 2 のラマン分光スペクトルにおけるピーク強度  $H_1$ 、 $H_2$ 、 $H_3$  を前述したように制御することができる。

【0 0 5 0】また、本発明では、上記 E C R プラズマ C V D 法による硬質炭素膜 2 の成膜方法において、原料ガスとしては水素と炭素含有ガスを用いる。この炭素含有ガスとしては、例えば、メタン、エタン、プロパン等のアルカン類、エチレン、プロピレン等のアルケン類、アセチレン等のアルキン類、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロプロパン等のシクロパラフィン類、シクロペンテン等のシクロオレフィン類等が挙げられる。また一酸化炭素、二酸化炭素、メチルアルコール、エチルアルコール、アセトン等の含酸素炭素化合物等も炭素源ガスとして使用することができる。これらの炭素含有ガスは、一種単独、または二種以上で併用することもできる。

【0 0 5 1】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0 0 5 2】電子サイクロトロン共鳴プラズマ C V D 装置の炉内に、T i および T i 合金（T i - 6 A l - 4 V）からなる基体 1 を設置した。

【0 0 5 3】そこに、 $H_2$  2 9 4 s c c m、 $CH_4$  6 s c c m のガスを用いて、ガス濃度 2 %、母材温度 6 5 0 ° C、炉内圧力 0 . 1 t o r r で 1 時間処理することによって、基体 1 を成す金属である T i の炭化物（T i C）と硬質炭素であるダイヤモンド核との混合体からなる第

1層を形成した。

【0054】その後、原料ガスとして $H_2$  ガス、 $CH_4$  ガス及び $Si(CH_3)_4$  ガスを用いて

$H_2$	294	sccm
$CH_4$	6	sccm
$Si(CH_3)_4$	0.3	sccm

の割合でガス濃度2%、母材温度650℃、炉内圧力0.05 torrの条件で電子サイクロトロン共鳴プラズマCVD法により最大磁束密度2 Kガウスの強度の磁場を印加し、マイクロ波出力3.0 KWの条件で3時間成膜することによって、さらにダイヤモンドと炭化珪素( $SiC$ )が混在した第2層を形成し、これら第1、第2層を合わせて中間層3とした。即ち、この中間層3は、 $TiC$ とダイヤモンドと $SiC$ が混在したものである。

【0055】なお、これらの中間層3の厚みは、硬質炭素膜2の厚みの約1/3となるように調整した。また、下記表1中の試料No. 5については中間層3のうち第2層の形成を

$H_2$	300	sccm
$Si(CH_3)_4$	0.3	sccm

のガス比とする以外は前記条件と全く同様にして、炭化珪素からなる第2層を形成した。

【0056】次に、この中間層3の上に、純度99.9%以上の $H_2$  ガス、 $CH_4$  ガス、 $CO_2$  ガスを用いて、表1、2に示すガス比、ガス濃度、成膜温度、炉内圧力で成膜を行い、中間層3を含めた全体厚みが0.1~5  $\mu m$ の硬質炭素膜2を形成した。

【0057】成膜した硬質炭素膜2に対して、膜表面のラマン分光スペクトル分析を行い、ラマン分光スペクトルチャートから1100  $cm^{-1}$ と1700  $cm^{-1}$ の位置間で線を引き、これをベースラインとして、1160  $\pm$  40  $cm^{-1}$ に存在する最大ピークのピーク強度を $H_1$ 、

1340  $\pm$  40  $cm^{-1}$ に存在する最大ピーク強度のピーク強度を $H_2$ とした時、 $H_1/H_2$ で表されるピーク強度比を算出した。また、1500  $\pm$  60  $cm^{-1}$ の領域内のピークのうち最も強度の強いピーク強度を $H_3$ とし、 $H_1$ 、 $H_2$  および $H_3$ の大小関係を示した。

【0058】なお、下記表1中、試料No. 4(本発明)と試料No. 9(比較例)についてチャート図を図2、図3に示した。また、ラマン分光分析における発振源として、レーザーはArレーザー(発振線488.0 nm)を用いた。

【0059】次に、各試料を王水溶液に浸し、放置した後の硬質炭素膜2の表面を顕微鏡で観察し、腐食の状態を観察した。またICP法により溶液に溶出したTi金属量を測定した。また、得られた硬質炭素膜2単体を取り出し、硝酸タリウム水溶液の比重液を用いた浮沈法で膜の密度を測定した。さらに、硬質炭素膜2の表面に対してサンドブラスト処理を行い、耐エロージョン性を測定した。

【0060】一方、比較例1として、Ti合金(Ti-6Al-4V)の基体1のみからなり硬質炭素膜2を有しない試料について、上記と同様の腐食試験を行い、その結果を表1、2中の試料No. 10として示した。

【0061】さらに比較例2として、Ti合金(Ti-6Al-4V)の基体1に、マイクロ波CVD法により、上記実施例と同じガス比でガス濃度2%、母材温度650℃、炉内圧力30 torrの条件で4時間成膜して中間層3を形成した後、さらに表1の試料No. 9に示す条件で成膜し、厚み1  $\mu m$ の硬質炭素膜2を形成した。これについて、実施例1と同様の試験を行い、その結果を表2の試料No. 9に示した。

【0062】

【表1】

試料	基体	中間層	反応ガス (SCCM)			ガス濃度 (%)	成膜温度 (°C)	炉内圧力 torr	全体厚み $\mu\text{m}$
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>				
* 1	Ti合金	D+SiC+TiC	284	4	12	5	650	0.1	1.0
* 2	Ti合金	D+SiC+TiC	220	20	60	27	650	1.0	1.0
3	Ti合金	D+SiC+TiC	240	20	40	20	800	0.1	1.0
4	Ti合金	D+SiC+TiC	240	20	40	20	650	0.1	1.0
5	Ti合金	D+SiC+TiC	240	30	30	20	550	0.1	1.0
6	Ti合金	D+SiC+TiC	210	30	60	30	550	0.01	1.0
7	Ti合金	D+SiC+TiC	210	30	60	30	650	0.01	1.0
8	Ti合金	D+SiC+TiC	210	60	30	30	650	0.01	1.0
* 9	Ti合金	D+SiC+TiC	194	2	4	30	650	30.0	1.0
*10	Ti合金	硬質炭素膜無	—	—	—	—	—	—	—

注) 中間層のD は硬質炭素を示す。

\* 印は、本発明の範囲外の試料である。

【0063】

【表2】

試料	H <sub>1</sub> /H <sub>2</sub>	H <sub>1</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> ピーク 大小関係	腐食試験結果	溶出 金属量 (ppm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	耐エロージョン 性
* 1	0.005	H <sub>1</sub> <H <sub>2</sub> <H <sub>3</sub>	スポット腐食あり	3	3.5	大
* 2	0.01	H <sub>1</sub> <H <sub>2</sub> <H <sub>3</sub>	スポット腐食あり	4	3.5	大
3	0.02	H <sub>1</sub> <H <sub>2</sub> <H <sub>3</sub>	全く変化無し	<0.1	3.4	良好
4	0.3	H <sub>1</sub> <H <sub>2</sub> <H <sub>3</sub>	全く変化無し	<0.1	3.4	良好
5	0.4	H <sub>1</sub> <H <sub>2</sub> <H <sub>3</sub>	全く変化無し	<0.1	3.4	良好
6	0.6	H <sub>1</sub> <H <sub>2</sub> <H <sub>3</sub>	全く変化無し	<0.1	3.3	良好
7	1.1	H <sub>1</sub> <H <sub>2</sub> <H <sub>3</sub>	全く変化無し	<0.1	3.2	良好
8	1.6	H <sub>1</sub> <H <sub>2</sub> <H <sub>3</sub>	全く変化無し	<0.1	3.1	良好
* 9	<0.01	H <sub>1</sub> <H <sub>2</sub> <H <sub>3</sub>	スポット腐食あり	6	3.5	大
*10	—	—	全面腐食	2000	—	大

\* 印は、本発明の範囲外の試料である。

【0064】表1、表2の結果によれば、H<sub>1</sub>/H<sub>2</sub> が0.02以上で、H<sub>1</sub><H<sub>2</sub><H<sub>3</sub>を満足する硬質炭素被膜を形成した本発明の試料(N<sub>o</sub>. 3~8)は、いずれも強酸溶液に対して、金属の溶出が少ない上に、優れた耐食性を示しており、密度も3.1g/cm<sup>3</sup>以上と高い値を示していた。また耐エロージョン性においても、摩耗が小さく良好であった。

【0065】これに対し、H<sub>1</sub>/H<sub>2</sub> が0.02よりも低い、あるいはH<sub>1</sub><H<sub>2</sub><H<sub>3</sub>を満足しない硬質炭素膜を形成したN<sub>o</sub>. 1、2、9の試料では、腐食試験後に10~1000 $\mu\text{m}$ のスポットが多数観察され、腐食が局所的に進行しており、多量の金属溶出が確認された。また、N<sub>o</sub>. 10の試料では硬質炭素膜2を備えていないため、耐食性が大幅に低かった。

【0066】次に、透過型電子顕微鏡により硬質炭素膜2の結晶粒径を観察したところ、試料N<sub>o</sub>. 1、2、9の試料では、1 $\mu\text{m}$ を超える大きいダイヤモンド結晶が観察されたが、試料N<sub>o</sub>. 3~8の試料では、粒径40nm程度と非常に小さい結晶粒子が観察された。このように、本発明の試料(N<sub>o</sub>. 3~8)は、結晶粒子が小さいことにより、耐衝撃性に優れ、それが耐エロージョン特性に影響を与えたものである。

【0067】また、試料N<sub>o</sub>. 4の試料では、硬質炭素膜2を形成する前の表面粗さのPV値が27nmであったのに対し、硬質炭素膜2形成後の表面粗さはPV値で57nmと変化量が小さく、成膜後の後加工が容易であった。その他の試料N<sub>o</sub>. 3~8試料においても同様に、硬質炭素膜2の形成前後におけるPV値の変化量は

40 nm以下であり、成膜後の後加工が容易であった。

【0068】これらに対し、No. 1, 2, 9の試料では、硬質炭素膜2の形成前後におけるPV値の変化量が100 nmを越えており、得られた硬質炭素膜2の表面は凹凸が大きく後加工にも多大の時間を要した。

【0069】さらに、上記実施例では、基体1がTi合金からなり、中間層3としてTiCを含むものを用いたが、その他にV, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W等の周期律表第4a, 5a, 6a族の遷移金属を主成分とする金属材料で基体1を形成し、中間層3として

【0070】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、少なくとも表面が周期律表第4a, 5a, 6a族の遷移金属単体、又はこれらの遷移金属を主成分とする合金からなる基体上に、該基体を成す金属の炭化物を含む中間層を介して硬質炭素膜を形成し、装飾部材を構成したこ

とによって、硬質炭素膜の密着性が高く、耐食性、耐摩耗性に優れた装飾部材を得ることができる。

【0071】また、本発明によれば、上記硬質炭素膜のラマン分光スペクトルを所定の範囲に調整することによって、緻密な結晶からなる硬質炭素膜を得ることができ、基体を成す金属の溶出等を防止し、かつ表面平滑性に優れた装飾部材を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の装飾部材における表面近傍部の拡大断面図である。

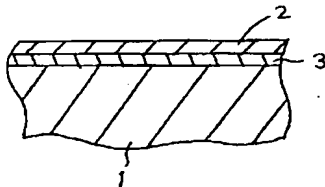
【図2】本発明の装飾部材における硬質炭素膜のラマン分光スペクトルを示すチャート図である。

【図3】比較例の硬質炭素膜のラマン分光スペクトルを示すチャート図である。

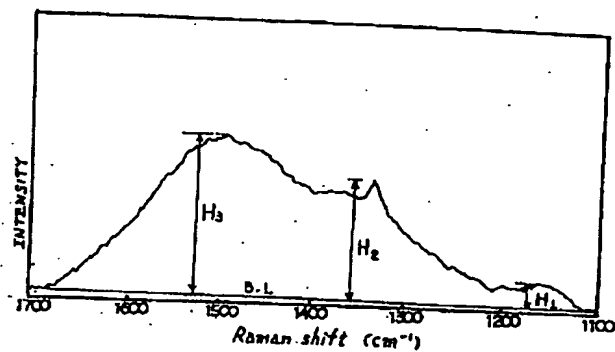
【符号の説明】

- 1：基体
- 2：硬質炭素膜
- 3：中間層

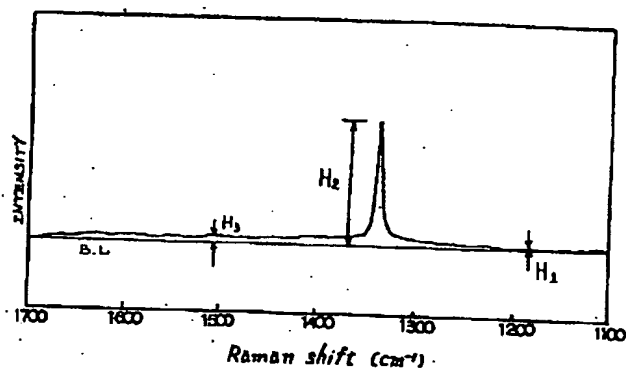
【図1】



【図2】



【図3】





フロントページの続き

(72)発明者 林 真一

鹿児島県川内市高城町1810番地 京セラ株  
式会社鹿児島川内工場内